



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-263258

出 願 人

Applicant(s):

株式会社日立製作所
日立協和エンジニアリング株式会社

RECEIVED

DEC 11 2001

TC 1700

Sn 09/939,591

fd 8-28-01

y. Kiyotoki et al

703-684-1120

NIP-239

RECEIVED

OCT 03 2002

TECHNOLOGY CENTER R3700

RECEIVED

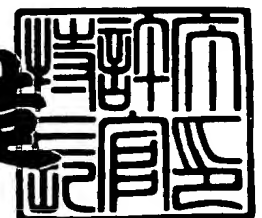
DEC 27 2001

TC 1700

2001年 2月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3008095

【書類名】 特許願

【整理番号】 NT00P0295

【提出日】 平成12年 8月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 1/02

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所
原子力事業部内

 【氏名】 清時 芳久

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市弁天町三丁目10番2号 日立協和エンジニアリング株式会社内

 【氏名】 千葉 良照

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所
原子力事業部内

 【氏名】 熊谷 真

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所
原子力事業部内

 【氏名】 小川 裕広

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所
原子力事業部内

 【氏名】 坂本 明

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所
原子力事業部内

 【氏名】 篠原 博之

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【特許出願人】

【識別番号】 000233228

【氏名又は名称】 日立協和エンジニアリング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3661-0071

【選任した代理人】

【識別番号】 100086656

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 恭助

【電話番号】 03-3661-0071

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 081423

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐蝕・耐摩耗性合金とそれを用いた流体機器、動的機器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr および／またはWを添加したコバルトベース、Fe および／またはCrを添加したニッケルベース、または、Cr および／またはNiを添加した鉄ベースから選ばれた素材を、インゴットまたはスラブに鑄造した中間素材を、650℃以上、固相線温度以下で熱間塑性加工を施すことにより、該中間素材中の網目状共晶炭化物と、これに囲まれた基材部とからなる組織のうち、共晶炭化物を複数の粒状または複数の塊状に形成して非連続分布とし、摩擦係数が0.1～0.5、時効効果処理を施さないピッカウス硬度が300～600Hvであることを特徴とする耐蝕・耐摩耗性合金。

【請求項2】 Cr および／またはWを添加したコバルトベース素材は、重量比で0.1～3.5% C, 0～25% Ni, 25～35% Cr, 0～5% Fe, 0～20% W, 0～1.5% Mn, 0～1.5% Si と、残部Co および不可避不純物から成り、

Fe および／またはCrを添加したニッケルベース素材は、重量比で0.1～2.5% C, 3～9% Si, 7～25% Cr, 0.5～5% B, 2～6% Fe, 1～5% W, 0～17% Mo と、残部Ni および不可避不純物から成り、

Cr および／またはNiを添加した鉄ベース素材は、重量比で0.1～1.5% C, 0.3～4% Si, 4～9% Ni, 0～3% Mo, 6～10% Mn, 15～25% Cr と、残部Fe および不可避不純物から成る請求項1に記載の耐蝕・耐摩耗性合金。

【請求項3】 請求項1に記載の耐蝕・耐摩耗性合金を耐摩耗部、または、エロージョンシールド部に用いたことを特徴とする流体機器。

【請求項4】 請求項1に記載の耐蝕・耐摩耗性合金の摩擦係数が0.1～0.3のものを耐摩耗部、または、エロージョンシールド部に用いたことを特徴とする流体機器。

【請求項5】 請求項1に記載の耐蝕・耐摩耗性合金を、金属組成を変えずにそのまま合金に接合し、摺動部、または、接触部に用いたことを特徴とする動

的機器。

【請求項 6】 請求項 1 に記載の耐蝕・耐摩耗性合金の摩擦係数が 0.1 ～ 0.3 のものを金属組成を変えずにそのまま合金に接合し、摺動部、または、接触部に用いたことを特徴とする動的機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐蝕・耐摩耗性合金、並びに、該合金を用いた流体機器、動的機器に関する。

【0002】

【従来の技術】

タービン発電設備等のプラント設備では、安全弁を始めとする弁類には、運転中の弁座のエロージョン損傷を防止するため、また、弁の作動中のかじり防止のために、耐蝕・耐摩耗性能に優れた硬度の高いコバルトをベースに Cr および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金を肉盛した弁座または摺動部が使用されている。

【0003】

しかし、近年、タービン発電設備等のプラント設備では、水質調整の目的から過酸化水素水等の注入が行われている。その結果、注入点下流の溶存酸素量が増加し、弁の弁座面や摺動部にエロージョン防止、かじり防止を目的に肉盛した前記コバルトをベースに、Cr および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金を構成する共晶炭化物と鑄造組織の基材部のうち、共晶炭化物に腐食損傷が起こる。

【0004】

また、流れ（例えば、水流）のある場合には、共晶炭化物の腐食損傷に続いて、鑄造組織の基材部が脱落し、エロージョンが発生すると云う報告がある。

【0005】

上記の関連報告としては、「火力原子力発電 Vol. 30-5, 火力発電所の水蒸気系統の酸素およびアンモニアによるボイラ水の処理法」、「機械の損害 1

982-第2号 VEW Gerstein 発電所における組合わせ運転方法による運転経験について」、または、「材料と環境 Vol.47, No.3, コバルト基合金溶接部の粒界腐食に及ぼす熱処理条件の影響」等がある。

【0006】

しかし、上記報告でも、エロージョンの発生を無くするための有効な手段は無いとされており、問題となっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

タービン発電プラントに使用する安全弁を始めとする弁類には、運転中の弁座部の流速が早く、エロージョン損傷を防止するために耐蝕・耐摩耗性能に優れた硬度の高いコバルトをベースに、Cr および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金を用いた弁座が使用されている。

【0008】

また、ケージ弁等にあつては、弁の作動中のかじり防止のために、弁体をガイドするガイド表面またはケージ内面に、上記の耐蝕・耐摩耗性合金を用いた弁箱が使用されている。

【0009】

しかし、溶存酸素の多い高温高压の水・蒸気雰囲気下で上記の耐蝕・耐摩耗性合金製の弁座を使用すると、該合金中の鑄造組織の基材部層と、網目状に鑄造組織の基材部層を包み込んでいる共晶炭化物が、流体中の溶存酸素によって選択的に腐食される。これにより弁座の面荒れが著しくなると共に、腐食損傷部に高速ジェットが侵入して発生するトンネル作用 (F. j. Heymann: Machine Design. 42, 118 (1970)) の効果も手伝って、共晶炭化物の腐食脱落により、網目状の共晶炭化物による保持を失った鑄造組織の基材部が、流れによって容易に脱落することで、耐蝕・耐摩耗性合金にエロージョンが発生する。

【0010】

本発明の目的は、溶存酸素雰囲気中での耐蝕・耐摩耗性合金中の共晶炭化物の継続的な腐食を抑制して耐腐食性能、耐エロージョン性能を向上した耐蝕・耐摩耗性合金の提供にある。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の目的は、耐摩耗性能、耐エロージョン性能が向上した耐蝕・耐摩耗性合金を機器の耐摩耗部、エロージョンシールド部に用いた機器を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

【 0 0 1 3 】

〔1〕 Cr および／またはWを添加したコバルトベース、Fe および／またはCrを添加したニッケルベース、または、Cr および／またはNiを添加した鉄ベースから選ばれた素材を、インゴットまたはスラブに鑄造した中間素材を、650℃以上、固相線温度以下で熱間塑性加工を施すことにより、該中間素材中の網目状共晶炭化物と、これに囲まれた基材部とからなる組織のうち、共晶炭化物を複数の粒状または複数の塊状に形成して非連続分布とし、摩擦係数が0.1～0.5、時効効果処理を施さないビッカウス硬度が300～600Hvであることを特徴とする耐蝕・耐摩耗性合金にある。

【 0 0 1 4 】

〔2〕 Cr および／またはWを添加したコバルトベース素材は、重量比で0.1～3.5% C, 0～25% Ni, 25～35% Cr, 0～5% Fe, 0～20% W, 0～1.5% Mn, 0～1.5% Siと、残部Coおよび不可避不純物から成り、

Fe および／またはCrを添加したニッケルベース素材は、重量比で0.1～2.5% C, 3～9% Si, 7～25% Cr, 0.5～5% B, 2～6% Fe, 1～5% W, 0～17% Moと、残部Niおよび不可避不純物から成り、

Cr および／またはNiを添加した鉄ベース素材は、重量比で0.1～1.5% C, 0.3～4% Si, 4～9% Ni, 0～3% Mo, 6～10% Mn, 15～25% Crと、残部Feおよび不可避不純物から成る前記〔1〕の耐蝕・耐摩耗性合金にある。

【 0 0 1 5 】

例えば、コバルトをベースにC r および／またはWを添加してインゴットまたはスラブに代表される中間素材に鑄造した鑄造組織の基材部と、共晶炭化物からなる鑄造素材のうち、網目状に連続して分布する高硬度で、延性が低く、脆い共晶炭化物を熱間塑性加工を施す。これにより上記中間素材を細かな粒状または塊状とする。これによって、共晶炭化物間に生じた隙間に基材部の組織が入り込み、その結果、硬度が低く、延性が高く、強靱な基材部を細かな粒状化または塊状化した共晶炭化物の周辺に分布させることで、共晶炭化物を非連続化する。

【 0 0 1 6 】

これと共に、6 5 0℃以上の高温に保持することで、共晶炭化物中に多く存在するクロムの拡散を促し、共晶炭化物の周辺のクロム欠乏層を減少させ、共晶炭化物自体の耐蝕性能の向上も合わせて図った耐蝕・耐摩耗性合金が得られる。

【 0 0 1 7 】

上記によれば、コバルトをベースにC r および／またはWを添加して溶解した鑄造組織の基材部と共晶炭化物のうち、網目状に連続して分布する共晶炭化物を複数の粒状または塊状に変化させることで非連続の共晶炭化物とし、腐食現象を不連続なごく浅い表面的な一部の事象とすることができる。

【 0 0 1 8 】

その結果、腐食の進行が抑制され、腐食損傷部に高速のジェットが侵入して発生するトンネル作用 (F. j. Heymann: Machine Design, 42, 118 (1970)) をも抑制でき、耐エロージョン性能も向上する。

【 0 0 1 9 】

以上の効果により、耐エロージョン・コロージョン性能を向上することができる。

【 0 0 2 0 】

また、6 5 0℃以上の高温に保持することで、共晶炭化物中に多く存在するC r の共晶炭化物周辺への拡散を促すことになり、C r を含有する共晶炭化物の周辺に存在するC r 欠乏層が減少し、共晶炭化物自体の耐蝕性能の向上も併せて図ることができる。

【 0 0 2 1 】

また、ニッケルをベースにFeおよび／またはCr、あるいは、鉄をベースにCrおよび／またはNiを添加したものにおいても同様に、耐蝕・耐摩耗性合金を得ることができ、耐エロージョン・コロージョン性能を向上することができる。

【 0 0 2 2 】

上記の耐蝕・耐摩耗性合金は、その全てまたは一部を溶融すると、溶融部分の共晶炭化物は耐食性の低い網目状の共晶炭化物を形成するため、該耐蝕・耐摩耗性合金を機械加工により任意の形状、または、合金に溶融せずに母材に接合して使用できる。

【 0 0 2 3 】

網目状の共晶炭化物が存在せずに塊状または粒状の共晶炭化物となることで、それを用いたポンプ、弁、圧力機器、タービン等の流体機器を腐食雰囲気下で用いても、高い耐蝕性、耐エロージョン性を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

また、耐蝕・耐摩耗性合金を、金属組成を変えずにそのまま合金に接合し、摺動部、または、接触部に用いたポンプ、弁、タービン、エンジン等の動的機器を腐食雰囲気下で用いても、高い耐蝕性、耐エロージョン性を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

なお、摩擦係数は0.1～0.3とサファイヤ、ルビー並みのものが得られ場合があり、他の金属の摩擦係数0.3～0.5に比べて摩擦抵抗を低くできる。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

コバルトをベースにCrおよび／またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金の表面の代表的なSEM写真を図1〔但し、(a)はSEM写真(b)はその模式図で、図2～図5も同様)に、高倍率で撮影したSEM写真像を図2に、該耐蝕・耐摩耗性合金の表面の図2と同一位置のCr面分析SEM写真を図3に示す。

【 0 0 2 7 】

さらに、鍛造、圧延等の塑性加工を熱間で行った該耐蝕・耐摩耗性合金の表面

の金属組織のSEM像を図4に示す。また、該耐蝕・耐摩耗性合金の表面の図4と同一位置のCr面分析SEM写真を図5に示す。

【0028】

図1, 図2, 図3ではCrとCを主成分とする共晶炭化物1は、コバルトが主成分の鑄造組織の基材部2に網目状に連続して表面溶着合金の表面に分布している。

【0029】

一方、本発明の実施例である図4, 図5では、基材部2に対して共晶炭化物1は粒状または塊状に、耐蝕・耐摩耗性合金の表面に一様に分布しているが不連続である。共晶炭化物1は、網目状から粒状または塊状に変化したことで、表面に占める共晶炭化物1の割合が減少している。

【0030】

図6は、コバルトをベースにCrおよび/またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金の溶存酸素による繰り返し損傷の進行状況を示す模式図である。

【0031】

耐蝕・耐摩耗性合金の腐食・エロージョンは、溶存酸素により共晶炭化物1が腐食することで、鑄造組織の基材部2層が脱落し易くなり、進行する。

【0032】

図3のSEA写真に示すように、通常のコバルトをベースにCrおよび/またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金は、網目状に連続した共晶炭化物1が存在する。そのため、溶存酸素による共晶炭化物1の腐食と、鑄造組織の基材部2層の脱落が連続的に発生する結果、溶存酸素雰囲気下の腐食・エロージョンが進行する。

【0033】

これに対し、熱間塑性加工を行ったコバルトベースにCrおよび/またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金では、共晶炭化物1が粒状または塊状に不連続に存在し、溶存酸素による共晶炭化物1の腐食損傷は、溶存酸素に接する面の共晶炭化物1に限られる。

【 0 0 3 4 】

従って、表面の共晶炭化物 1 が腐食脱落后はそれ以上の腐食損傷は進行することはない。これを図 7 の溶存酸素による損傷抑止状況を示す模式図により説明する。

【 0 0 3 5 】

上記の効果を確認するために、J I S G 0 5 7 5 “ステンレス鋼の硫酸・硫酸銅腐食試験”（ストラウス試験）を適用した。コバルト基合金の耐蝕・耐摩耗性合金であるステライト材に、同様な試験を行った高久，本田らの試験（材料と環境 Vol. 4 7 : コバルト基合金溶接部の粒界腐食に及ぼす熱処理条件の影響）では、コバルト基合金の耐蝕・耐摩耗性合金の表面溶着合金であるステライト材は腐食の進行が認められることを報告している。

【 0 0 3 6 】

しかし、鍛造，圧延等の塑性加工を行ったコバルトをベースに C r および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金に同様の試験を行ったところ、表面に殆どエッチングも認められず、深さ方向への腐食の進展もなく、良好な耐腐食性が確認できた。その試験結果を図 8、並びに、表 1 に示す。また、摩擦係数の測定結果を図 9 に示す。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

表 1

ストラウス試験結果：C o 基合金腐食深さ（mm）

材 料	C o 基肉盛合金 A (共晶炭化物：網目状*)	C o 基肉盛合金 B (共晶炭化物：粒状または塊状)	
予熱温度	6 0 0℃	6 0 0℃	7 0 0℃
試験時間 16時間	0.51～0.62mm	エッチング程度 (計測困難)	損傷なし
試験時間 150時間	3 mm以上	最大 0.1 mm	エッチング程度 (計測困難)

* 高久，本田「材料と環境」Vol.47，No. 3、
コバルト基合金溶接部の粒界腐食に及ぼす熱処理条件の影響

【 0 0 3 8 】

上記の結果から、腐食環境下で共晶炭化物 1 が粒状または塊状に不連続に存在するコバルトをベースに C r および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金の場合には、腐食深さは従来に比べ、約 1 / 3 0 程度に抑制でき、さらに、予熱温度を上げると、C r がさらに拡散することで腐食深さを低減できる。

【 0 0 3 9 】

この結果、共晶炭化物 1 が粒状または塊状に不連続に存在する該耐蝕・耐摩耗性合金は溶存酸素による腐食を抑制でき、結果として、エロージョンも抑止できる。

【 0 0 4 0 】

さらに、コバルトをベースに C r および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金の予熱温度を、約 6 0 0℃とした場合と約 7 0 0℃とした場合を比較すると

、C r がより多く拡散する予熱温度約 7 0 0 ℃の場合が、粒状または塊状の共晶炭化物 1 自体の耐食性が高く、接合の際に予熱温度を高くして母材と接合すると、より耐蝕・耐摩耗性に優れた耐蝕・耐摩耗性合金とすることができる。

【 0 0 4 1 】

なお、ニッケルベースの F e および／または C r 添加の耐蝕・耐摩耗性合金、鉄ベースの C r および／または N i を添加した耐蝕・耐摩耗性合金についても、固相線温度以下に加熱した状態で熱間塑性加工を行うことで、前記のコバルトベースの C r および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金と同様に、耐蝕・耐摩耗性を向上させることができ、併せて、低摩擦な摺動面を提供することができる。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、耐蝕・耐摩耗性合金の共晶炭化物部分の腐食損傷に伴なう全体の耐蝕・耐摩耗性能の劣化が少ない。

【 0 0 4 3 】

また、本発明の耐蝕・耐摩耗性合金を機器の摺動部に用いることにより、流体中の溶存酸素による共晶炭化物の腐食損傷に伴なう機器の摺動部の荒れが少なく、その摺動部の摩擦抵抗を良好に維持することができる。その結果低摩擦な摺動面を有する流体機器を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

コバルトをベースに C r および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金の表面の金属組織を示す S E M 写真とその模式図である。

【図 2】

図 1 の耐蝕・耐摩耗性合金の金属組織を一部拡大して示した S E M 写真とその模式図である。

【図 3】

コバルトをベースに C r および／または W を添加した耐蝕・耐摩耗性合金の表面の面分析にて表された金属組織を示す S E M 写真とその模式図である。

【図 4】

熱間塑性加工を行ったコバルトをベースにC r および／またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金の表面の金属組織を示すS E M写真とその模式図である。

【図 5】

熱間塑性加工を行ったコバルトをベースにC r および／またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金の表面の面分析にて表された金属組織を示すS E M写真とその模式図である。

【図 6】

コバルトをベースにC r および／またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金の溶存酸素による損傷の繰り返し進行状況を表した模式図である。

【図 7】

熱間塑性加工を行ったコバルトをベースにC r および／またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金の溶存酸素による損傷抑止状況を表した模式図である。

【図 8】

熱間塑性加工を行ったコバルトをベースにC r および／またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金のストラウス試験結果で得られた金属組織を示すS E M写真である。

【図 9】

熱間塑性加工を行ったコバルトをベースにC r および／またはWを添加した耐蝕・耐摩耗性合金の摺動試験による摩擦係数を示すグラフである。

【符号の説明】

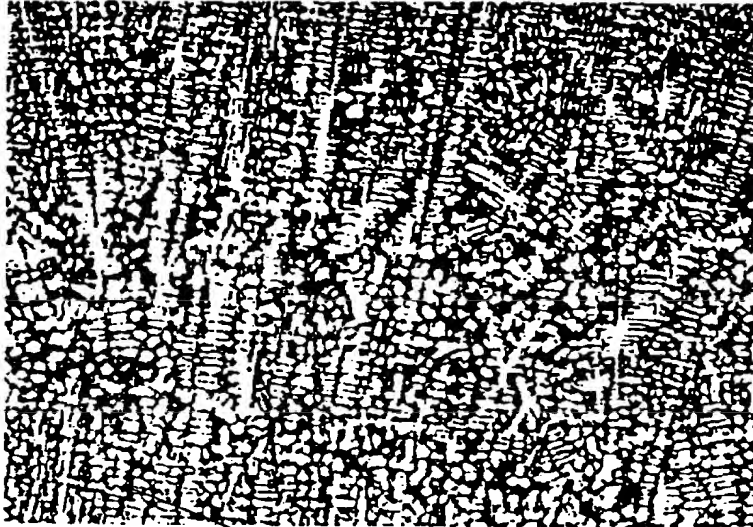
1 …共晶炭化物、 2 …鑄造組織の基材部。

【書類名】 図面

【図 1】

図 1

(a)



100 μ m
×50

1 共晶炭化物
(黒色部)

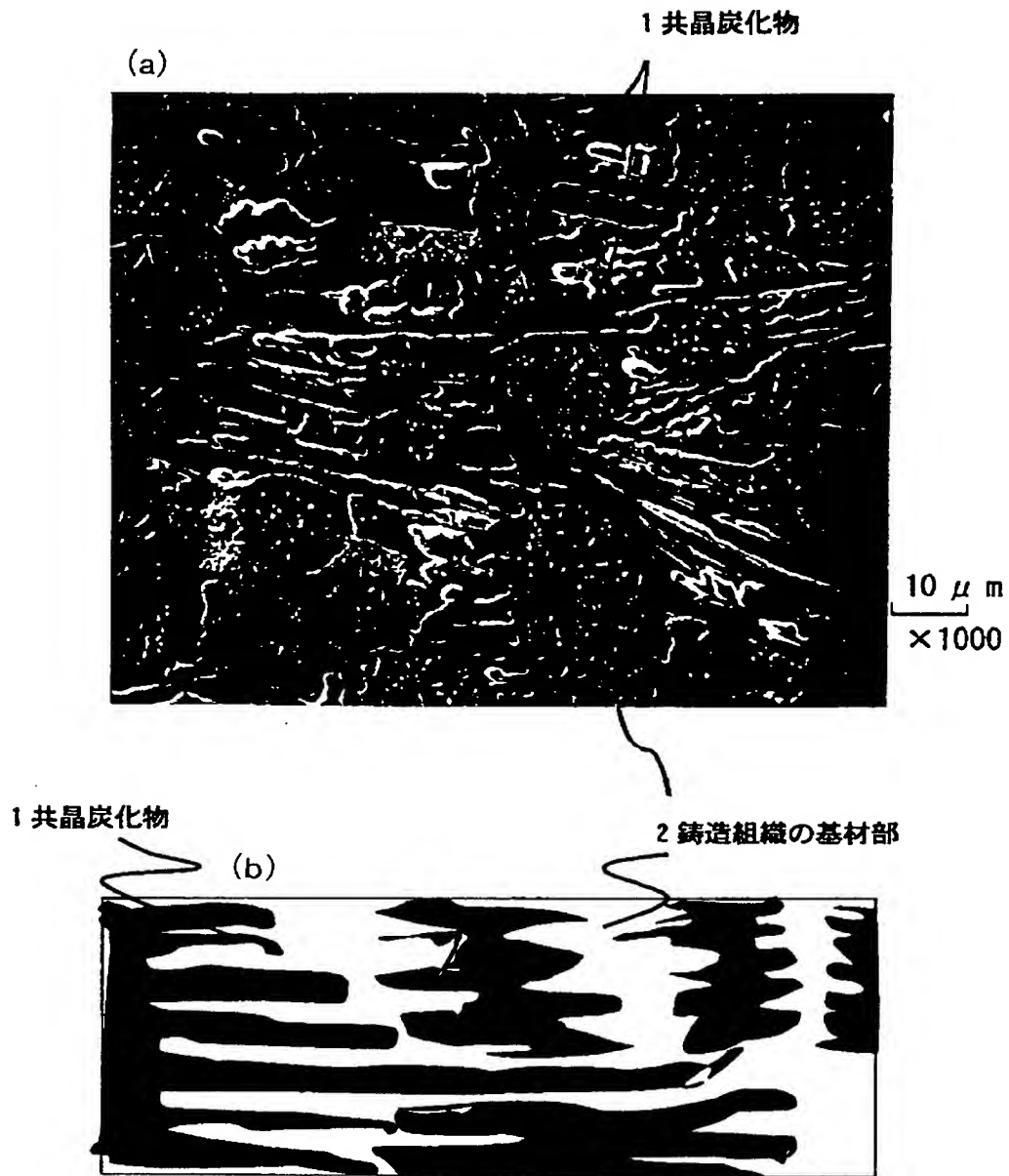
2 基材部
(白色部)

(b)



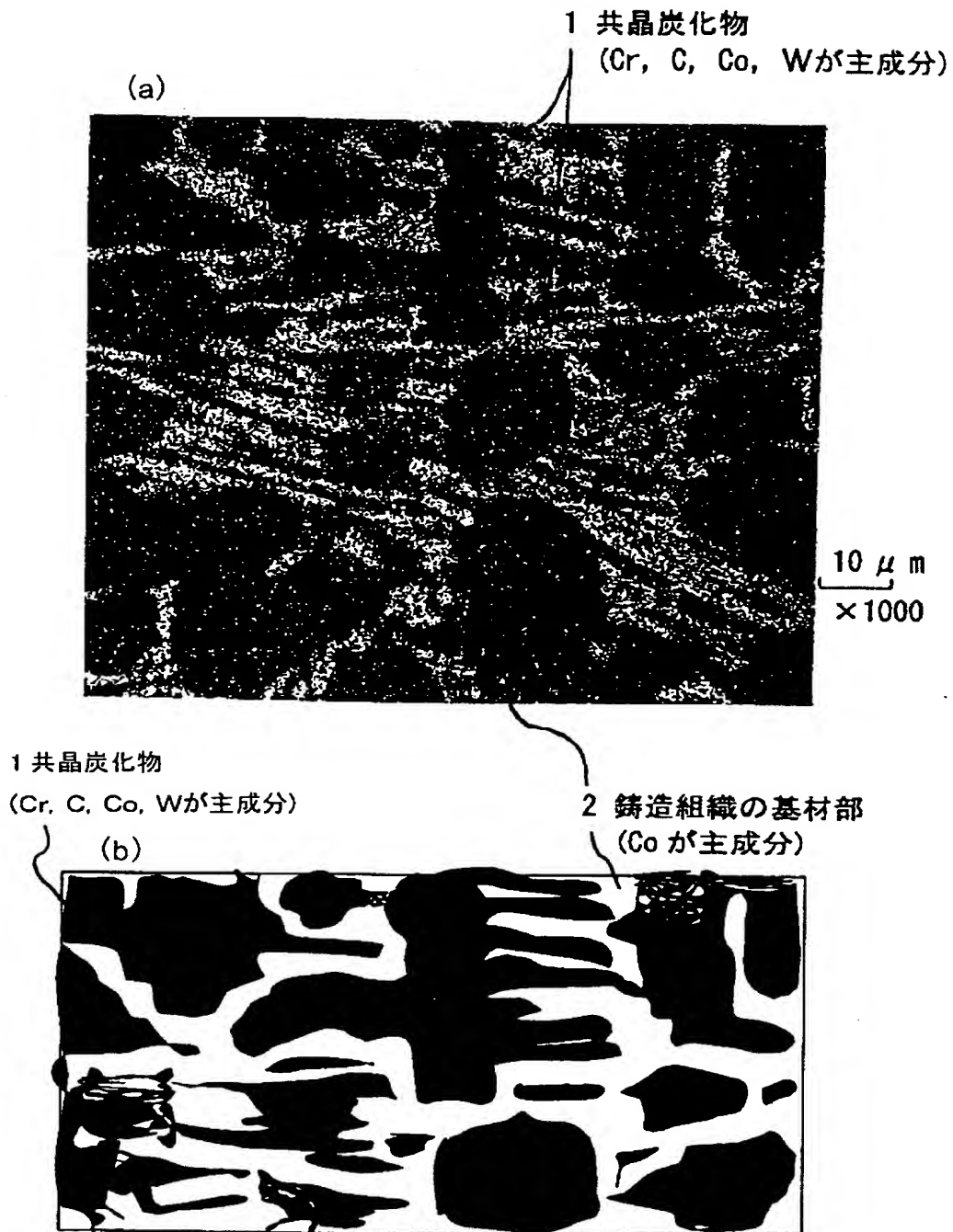
【図 2】

図 2



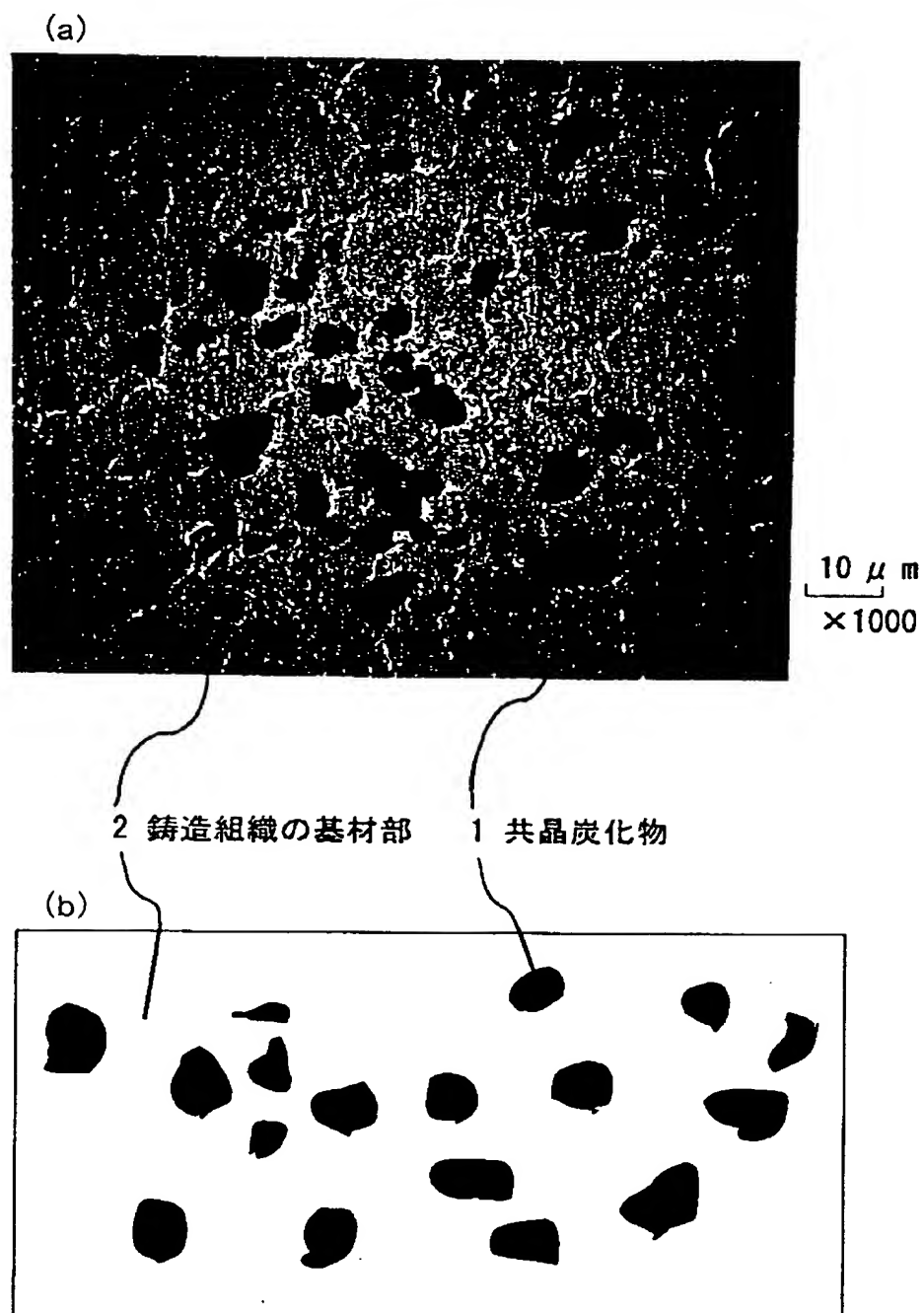
【図 3】

図 3



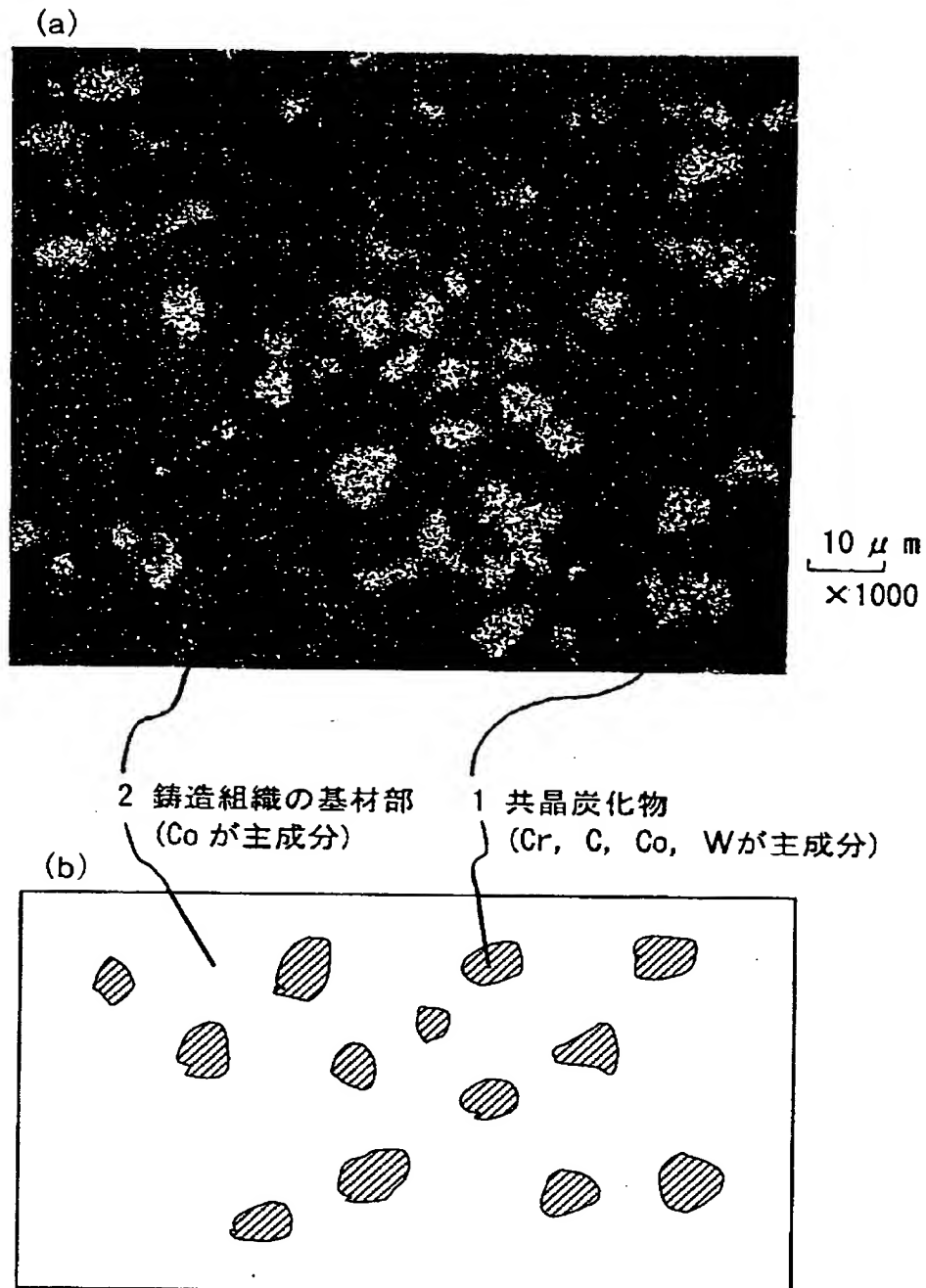
【図 4】

図 4



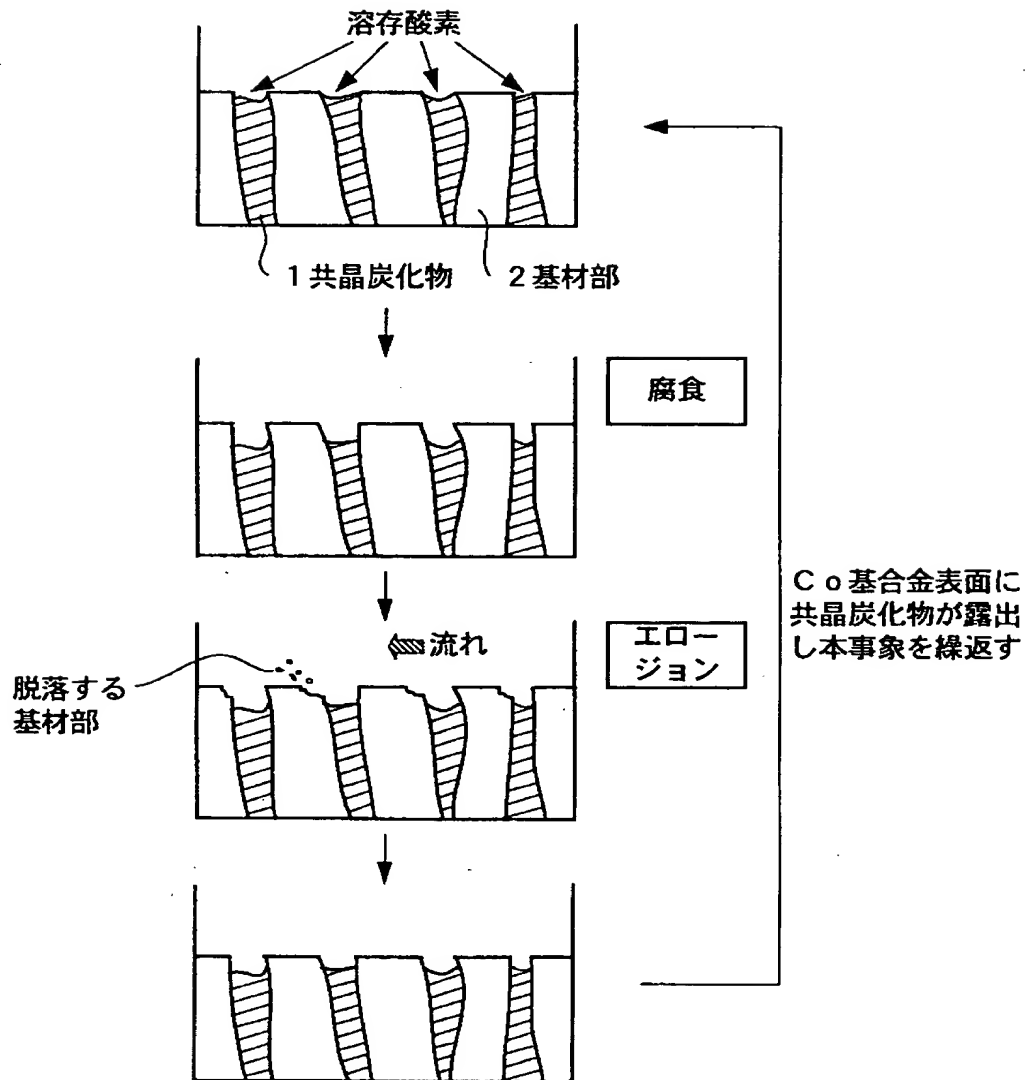
【図 5】

図 5



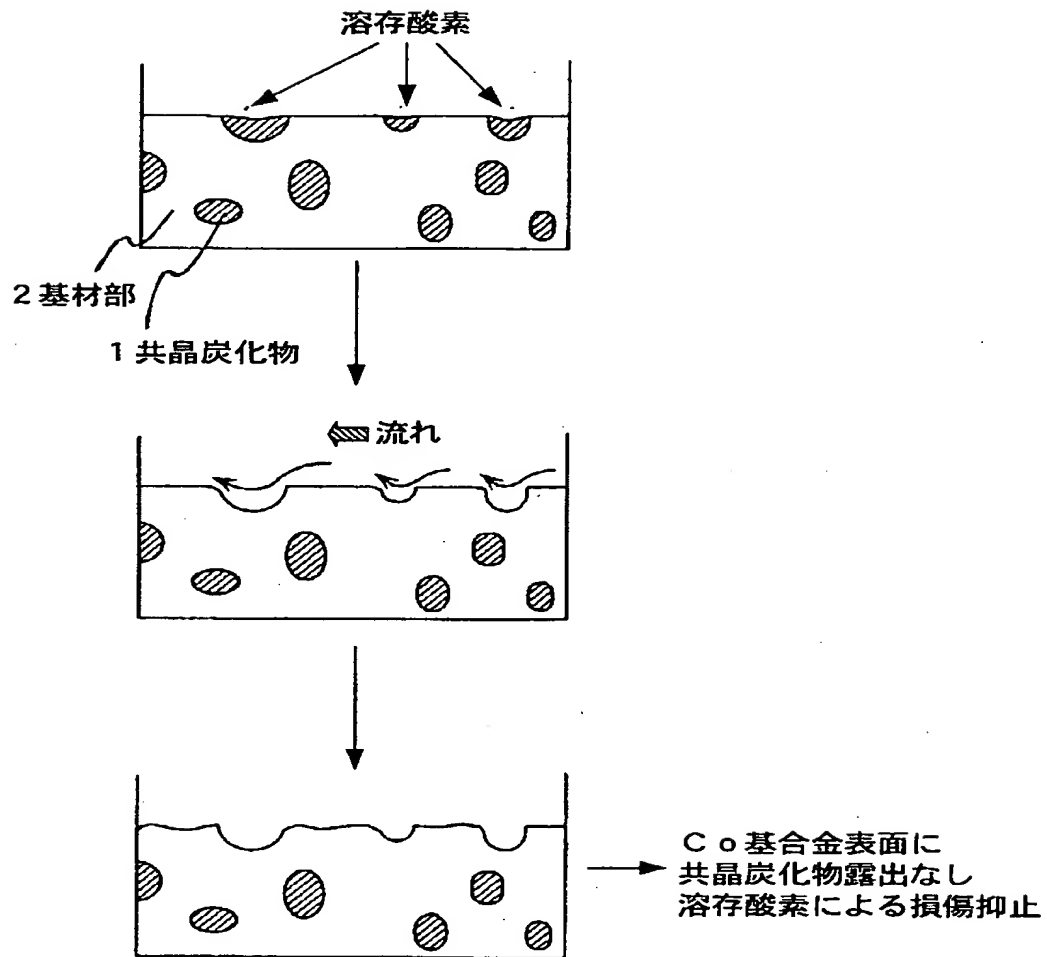
【図 6】

図 6



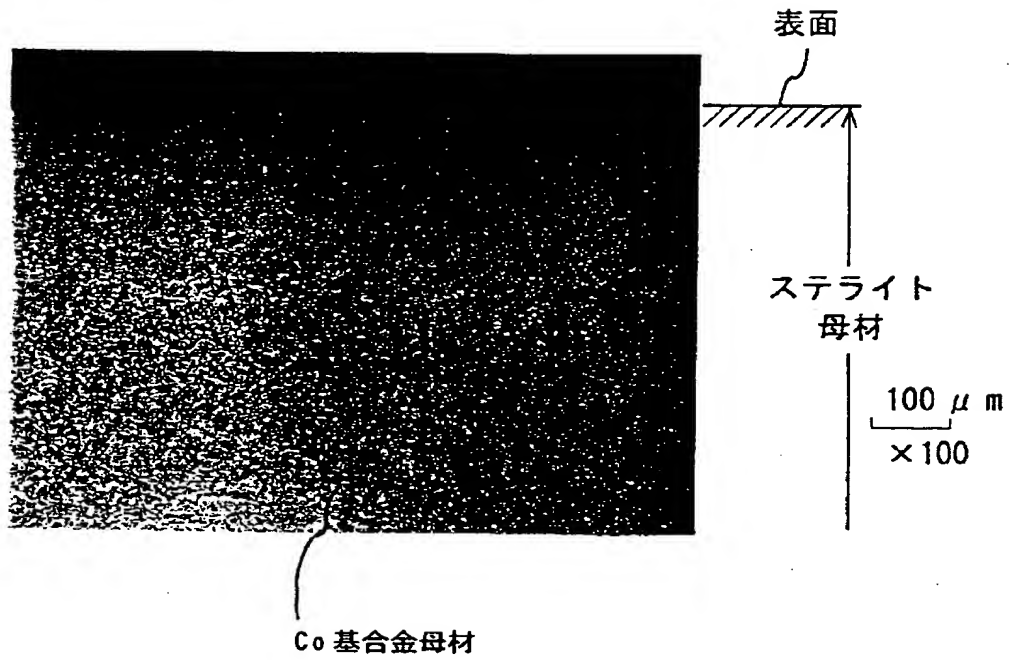
【図 7】

図 7



【図 8】

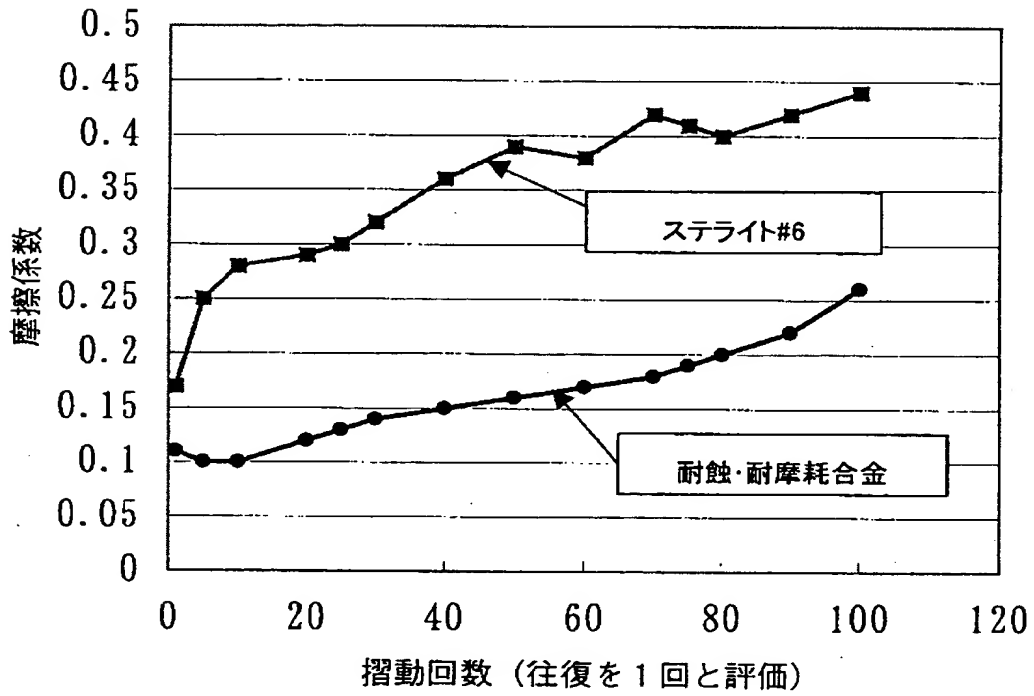
図 8



【図 9】

図 9

耐蝕・耐摩耗合金とステライト#6の摩擦係数変化(常温)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】機器の摺動部や弁座に用いられているコバルトベース、ニッケルベース、または、鉄ベースの合金の溶存酸素雰囲気下における該合金を構成する共晶炭化物の腐食に基づくエロージョン、コロージョンを抑制した耐蝕・耐摩耗性合金の提供。

【解決手段】Crおよび／またはWを添加したコバルトベース、Feおよび／またはCrを添加したニッケルベース、または、Crおよび／またはNiを添加した鉄ベースから選ばれた素材を、インゴットまたはスラブに鑄造した中間素材を、650℃以上、固相線温度以下で熱間塑性加工を施すことにより、該中間素材中の網目状共晶炭化物と、これに囲まれた基材部とからなる組織のうち、共晶炭化物を複数の粒状または複数の塊状に形成して非連続分布とし、摩擦係数が0.1～0.5、時効効果処理を施さないビッカウス硬度が300～600Hvであることを特徴とする耐蝕・耐摩耗性合金。

【選択図】 図4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名 株式会社日立製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000233228]

1. 変更年月日	1996年 7月 5日
[変更理由]	名称変更
住 所	茨城県日立市弁天町3丁目10番2号
氏 名	日立協和エンジニアリング株式会社